

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-351881

(43)Date of publication of application : 19.12.2000

(51)Int.Cl. C08L 25/04
C08J 5/00
C08K 3/00
C08K 3/02
C08K 7/14
C08K 7/20
C08K 9/02
C08K 9/04
C08K 9/10
C08L 25/12
C08L 55/02
// (C08L 25/04
C08L 61:06)
(C08L 25/04
C08L 71:10)

(21)Application number : 2000-083614

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 24.03.2000

(72)Inventor : HONMA MASATO
YAMAUCHI KOJI
TAMURA SHINICHI

(30)Priority

Priority number : 11098469 Priority date : 06.04.1999 Priority country : JP

(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE MADE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flame-retardant resin composition which has a high flame retardancy and is excellent in mechanical properties and heat resistance by compounding a styrene resin with specified amounts of an inorganic filler and red phosphorus.

SOLUTION: A styrene resin in an amount of 100 pts.wt. is compounded with 1-50 pts.wt. inorganic filler and 0.1-20 pts.wt. red phosphorus. An AS resin and a modified AS resin are especially preferable as the styrene resin. The modified AS resin is a copolymer of an aromatic vinyl monomer, (meth) acrylonitrile, and another vinyl monomer. Glass fibers and a glass powder are preferable as the inorganic filler. Red phosphorus used here is preferably one prepared by coating unground red phosphorus with aluminum hydroxide and then with a phenolic thermosetting resin and, when subjected to extraction in hot water, preferably has an electrical conductivity of 0.1-1,000 $\mu\text{S/cm}$. Preferably, the composition further contains at least one resin selected from phenolic resins and phenoxy resins.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the flame-retardant-resin constituent which was made to give advanced fire retardancy to styrene resin, without using a halogen system organic compound, and was excellent in a mechanical property and thermal resistance, and its mold goods.

[0002]

[Description of the Prior Art] The styrene resin represented by ABS plastics and the AS resin is used by the outstanding fabrication nature, a surface appearance, and mechanical physical properties in wide range fields, such as a home electrical machinery and apparatus, OA equipment, and an automobile. On the other hand, since styrene resin is a flammability very much also in thermoplastics, fire retardancy is required from the problem of safety in many cases.

[0003] As an approach of giving fire retardancy to thermoplastics, a halogen system organic compound and the approach of carrying out the compound of the antimony compound to resin as a fire-resistant assistant further are common as a flame retarder. However, in relation to the environmental problem in recent years, flame retardant resin which does not contain a halogen system organic compound came to be desired strongly.

[0004] It considers as the approach of carrying out flameproofing of the thermoplastics, without using a halogen system organic compound, and although the approach of adding a phosphoric ester system flame retarder is common, in order to give the target fire retardancy, a lot of flame retarders are needed by this approach.

[0005] Moreover, although the approach the approach of adding red phosphorus added a heating expansibility graphite and red phosphorus further to JP,58-108248,A was indicated by JP,9-296119,A, it was small, and the fire-resistant improvement effectiveness divided and the resin constituent obtained by this provisional publication of a patent was inadequate [the effectiveness] about styrene resin.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] That is, this invention makes it a technical problem to obtain the flame-retardant-resin constituent which was made to give advanced fire retardancy to styrene resin, without using a halogen system organic compound, and was excellent in mechanical physical properties and thermal resistance.

[0007]

[Means for Solving the Problem] It found out that the flame-retardant-resin constituent which this invention persons have advanced fire retardancy by adding an inorganic filler and red phosphorus to styrene resin as a result of repeating examination wholeheartedly in view of the above situation, and was excellent in mechanical physical properties and thermal resistance was obtained.

[0008] That is, this invention is "a flame-retardant-resin constituent which consists of the (A) styrene resin 100 weight section, the (B) inorganic bulking agent 1 - 50 weight sections, and (C) red phosphorus 0.1 - 20 weight sections."

[0009]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the flame-retardant-resin constituent of this invention is explained concretely.

[0010] (A) Styrene resin is a polymer which contains an aromatic series vinyl system monomer as a component. Although styrene is begun as this aromatic series vinyl system monomer and alpha-methyl-styrene, p-methyl styrene, vinyltoluene, t-butyl styrene, o-ethyl styrene, o-chloro styrene and o, and p-dichloro styrene etc. is mentioned, especially styrene and alpha methyl styrene are used preferably. These may use together one sort or two sorts or more.

[0011] Moreover, an aromatic series vinyl system monomer and other copolymerizable vinyl system monomers may be copolymerized in order to give properties, such as chemical resistance and thermal resistance, to styrene resin. As these vinyl system monomers, acrylonitrile, a methacrylonitrile, and ethacrylonitrile, An acrylic acid, a methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid n-propyl, acrylic-acid (meta) n-butyl, (Meta) Acrylic-acid t-butyl, acrylic-acid (meta) n-hexyl, (Meta) Acrylic-acid chloro methyl, metaglycidyl acrylate (meta), (Meta) Maleic-anhydride, itaconic-acid-anhydride, N-methyl maleimide, N-ethyl maleimide, N-cyclohexyl maleimide, and N-phenyl maleimide ** etc. is mentioned, and especially acrylonitrile is used preferably.

[0012] Especially the rate of the aromatic series vinyl system monomer in this styrene resin has 60 - 90 desirable % of the weight 50 to 100% of the weight from a viewpoint of fabrication nature. The weight average molecular weight of the polystyrene conversion of styrene resin to coincidence is desirable when using the thing of 50,000-300,000 maintains

physical-properties balance. about weight average molecular weight, it is based on a gel par MIRESHON chromatography (it omits Following GPC) -- generally it can measure by well-known technique.

[0013] Moreover, in order to raise shock resistance to styrene resin, the rubber strengthening styrene resin which made styrene resin distribute the particle of a gum polymer may be used. Here, as a gum polymer to be used, the polymer or copolymer which used conjugated diene as the principal component is suitable. Among these, especially the content of conjugated diene has 75 desirable % of the weight or more 60% of the weight or more. Specifically, polybutadiene rubber, a styrene-butadiene copolymer, a hydrogenation styrene butadiene rubber, an acrylonitrile-butadiene copolymer, a butyl acrylate-butadiene copolymer, polyisoprene rubber, etc. can be used.

[0014] Here, since a gum polymer and the styrene resin which is a matrix are immiscible, if the graft of a matrix and the dissolving component is carried out to a gum polymer, shock resistance can be raised more. That is, it is desirable to use for the bottom of existence of a gum polymer the graft copolymer which carried out the graft polymerization of an aromatic series vinyl system monomer, and this and other copolymerizable monomers. It is desirable to use the same component as the styrene resin which is the above-mentioned matrix as each monomer at same rate, and about a presentation and the amount of grafts, although there is especially no limit, it is desirable to adjust to a presentation which does not spoil the dispersibility of a gum polymer, and the amount of grafts.

[0015] As an example of the above-mentioned styrene resin, although polystyrene, high impact polystyrene, an AS resin, a denaturation AS resin, AAS resin, AES resin, ABS plastics, etc. are mentioned, the AS resin which contained acrylonitrile as a copolymerization component from a fire-resistant viewpoint, and was excellent in the balance of mechanical physical properties and fabrication nature, ABS plastics, and Denaturation AS are desirable, and especially an AS resin and a denaturation AS resin are desirable. Here, a denaturation AS resin means a copolymer with one sort or two sorts or more of vinyl system monomers, an aromatic series vinyl system monomer, acrylonitrile (meta), and an aromatic series vinyl system monomer and other copolymerizable vinyl system monomers.

[0016] It is possible for there to be especially no limit about the manufacture approach of styrene resin, and to manufacture by the approach better known than before. That is, a bulk polymerization is industrially advantageous although it can manufacture by every approach of an emulsion polymerization, solution polymerization, a bulk polymerization, and a suspension polymerization.

[0017] Moreover, although it can manufacture just by **, a conventionally well-known emulsion polymerization, a conventionally well-known bulk polymerization, etc. to the technique of carrying out the graft of an aromatic series vinyl system monomer, and this and other copolymerizable monomers to a gum polymer, manufacturing by the quality top emulsion polymerization is advantageous.

[0018] In addition, styrene resin may use together one sort obtained by the above-mentioned approach, or two sorts or more.

[0019] The (B) inorganic bulking agents used by this invention are the reinforcing materials of the thermoplastics made with mineral matter, and they raise the fire retardancy of styrene resin by leaps and bounds by using together with red phosphorus while raising the mechanical strength of styrene resin, and thermal resistance.

[0020] As such an inorganic bulking agent (B), although glass fiber, glass powder, glass bead, glass flake, alumina, alumina fiber, carbon fiber, graphite fiber, stainless steel fiber, whisker, titanite-acid potash fiber, WARASUTE night, asbestos, hard clay, and baking clay, talc, a kaolin, a mica, a calcium carbonate, a magnesium carbonate, an aluminum oxide, a mineral, etc. are mentioned, a glass fiber and glass powder are preferably used from a viewpoint of the reinforcement effectiveness of styrene resin, and the fire-resistant disposition top effectiveness.

[0021] There is especially no limit in an inorganic bulking agent (B), and it can use what is generally used as reinforcing materials of thermoplastics for it. Moreover, these may use together one sort or two sorts or more.

[0022] moreover, the addition of the inorganic bulking agent (B) in this invention -- the styrene resin (A) 100 weight section - - receiving - - 1 - 50 weight section -- desirable -- 5 - 40 weight section -- it is 10 - 30 weight section still more preferably. Under in 1 weight section, if fire retardancy, mechanical physical properties, and thermal resistance are insufficient for the addition of an inorganic bulking agent (B) and it exceeds 50 weight sections, fabrication nature may get worse remarkably and may not be able to carry out injection molding of it.

[0023] If (C) red phosphorus used by this invention remains as it is, it is unstable, and since it dissolves in water gradually or has water and the property to react gradually, what performed processing which prevents this is used preferably. As an art of such red phosphorus, the red phosphorus of a publication is not ground to JP,5-229806,A. How to atomize red phosphorus, without making the crushing side where reactivity with water or oxygen is high form in a red phosphorus front face, How to carry out minute amount addition of an aluminum hydroxide or the magnesium hydroxide at red phosphorus, and control oxidation of red phosphorus in catalyst, How to cover red phosphorus with paraffin or a wax and control contact for moisture, How to stabilize by mixing with epsilon caprolactam or a trioxane, The approach and red phosphorus which are stabilized by covering red phosphorus with thermosetting resin, such as a phenol system, a melamine system, an epoxy system, and an unsaturated polyester system, are processed in the water solution of metal salts, such as copper, nickel, silver, iron, aluminum, and titanium. The approach and red phosphorus which deposit a metallic phosphorus compound on a red phosphorus front face, and it is made to stabilize An aluminum hydroxide, Although the approach which combined the approach of covering with a magnesium hydroxide, hydroxylation titanium, zinc hydroxide, etc., the approach which a red phosphorus front face is made to stabilize by carrying out electroless deposition covering with iron, cobalt, nickel, manganese, tin, etc., and these is mentioned How to atomize red phosphorus, without making a crushing side form in a red phosphorus front face preferably, without grinding red phosphorus, How to stabilize by covering red phosphorus with

thermosetting resin, such as a phenol system, a melamine system, an epoxy system, and an unsaturated polyester system, It is the approach of stabilizing by covering red phosphorus with an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, hydroxylation titanium, zinc hydroxide, etc. preferably especially It is the approach which combined the approach of atomizing red phosphorus, without not grinding red phosphorus but making a crushing side forming in a front face, the approaches of stabilizing by covering red phosphorus with thermosetting resin, such as a phenol system, a melamine system, an epoxy system, and an unsaturated polyester system, or these both. The red phosphorus covered by phenol system thermosetting resin and epoxy system thermosetting resin in these thermosetting resin is red phosphorus which could use it preferably from the damp-proof field, and was especially covered with phenol system thermosetting resin preferably. In addition, non-ground red phosphorus points out the red phosphorus manufactured without making a crushing side form.

[0024] The red phosphorus which the red phosphorus which covered with the aluminum hydroxide or the magnesium hydroxide to red phosphorus non-ground [which atomized red phosphorus, without not grinding red phosphorus especially preferably in such red phosphorus, but making a crushing side with high reactivity with water or oxygen form in a red phosphorus front face], and was further covered with phenol system thermosetting resin or epoxy system thermosetting resin is most desirable especially desirable, covered with the aluminum hydroxide to non-ground red phosphorus, and was further covered with phenol system thermosetting resin is desirable.

[0025] Moreover, a 35-0.01-micrometer thing is desirable still more desirable from the point of suppressing chemical / physical degradation of fire retardancy, a mechanical characteristic, and the red phosphorus by grinding at the time of recycle use, and the mean particle diameter of red phosphorus before being blended with resin is a 30-0.1-micrometer thing.

[0026] In addition, the mean particle diameter of red phosphorus can be measured with a common laser diffraction type particle-size-distribution measuring device. Any may be used although there are a wet method and dry process in a particle-size-distribution measuring device. In the case of a wet method, water can be used as a distributed solvent of red phosphorus. At this time, alcohol and neutral detergent may perform red phosphorus surface treatment. Moreover, as a dispersant, it is also possible to use phosphate, such as hexa specific metaphosphate and specific pyrophosphate.

[0027] Moreover, red phosphorus 75 micrometers or more reduces [red phosphorus /, i.e. particle size, / red phosphorus with a big particle size contained in red phosphorus] remarkably fire retardancy, a mechanical property, and recycle nature.

Therefore, it is desirable that particle size removes red phosphorus 75 micrometers or more by a classification etc. From the field of fire retardancy, a mechanical property, and recycle nature, 10 or less % of the weight is desirable still more desirable, and the particle size of the red phosphorus content of 75 micrometers or more is 5 or less % of the weight especially preferably 8 or less % of the weight. Although there is especially no limit in a minimum, it is so desirable that it is close to 0.

[0028] The particle size contained in red phosphorus here can measure the red phosphorus content of 75 micrometers or more by classifying by the 75-micrometer mesh. That is, particle size can compute [$A / (g) / \text{amount} / \text{when classifying } 100g \text{ of red phosphorus in a } 75\text{-micrometer mesh} / \text{of residues}] \text{ the red phosphorus content of } 75 \text{ micrometers or more from } A / 100 \times 100 (\%)$.

[0029] Moreover, conductivity when carrying out extract processing in the hot water of the red phosphorus (C) used by this invention (conductivity adds pure-water 100mL to 5g of red phosphorus here in an autoclave) the conductivity of the extract water which carried out extract processing at 121 degrees C for 100 hours, and diluted the filtrate after red phosphorus filtration to 250mL(s) -- measuring -- From the point of the moisture resistance of the mold goods obtained, a mechanical strength, an electrical property, and recycle nature, it is usually 0.1-1000microS/cm, and is 0.1-500microS/cm preferably [it is desirable and] to 0.1-800microS/cm and a pan.

[0030] As a commercial item of such desirable red phosphorus, phosphorus chemical-industry company make "NOBA Excel 140", "NOBA Excel F5", and these commercial items and equivalent devices are mentioned.

[0031] the addition of the red phosphorus (C) in this invention -- the styrene resin (A) 100 weight section -- receiving -- 0.1 - 20 weight section -- desirable -- 1 - 15 weight section -- it is 5 - 10 weight section still more preferably. If the addition of fire retardancy of red phosphorus (C) is inadequate in under the 0.1 weight section and exceeds 20 weight sections, the styrene resin constituent itself brittleness-izes and practical mechanical physical properties may not be acquired.

[0032] Moreover, it is desirable to use one sort or two sorts or more of resin chosen from (D) phenol system resin and phenoxy system resin in order to raise fire retardancy further in this invention.

[0033] If the phenol system resin used by this invention is a giant molecule which has two or more phenolic hydroxyl groups, it is arbitrary, for example, the resin of a novolak mold, a resol mold, and a thermal reaction mold or the resin which denaturalized these is mentioned. These may be non-added curing agent non-hardening resin, semi-hardening resin, or hardening resin. Especially, the phenol novolak resin which is non-thermal reaction nature in curing agent un-adding is desirable in respect of fire retardancy and economical efficiency. Moreover, especially a configuration is not restricted but the shape of the shape of a grinding article, a grain, and a flake, powder, a needle, and liquid etc. can use all.

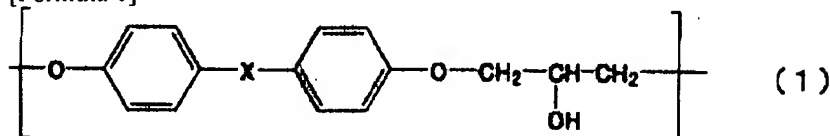
[0034] Although especially the molecular weight of phenol system resin is not limited, with the number average molecular weight of polystyrene conversion, it is 200-2,000 and the thing of the range of 400-1,500 is especially used preferably from a viewpoint of fabrication nature and economical efficiency. In addition, the number average molecular weight of phenol system resin can be measured by the GPC method of a tetra-hydra furan solution.

[0035] the above-mentioned phenol system resin -- the need -- responding -- one sort -- or two or more sorts can be used.

[0036] Moreover, the phenoxy resin used by this invention points out the phenoxy resin or the phenoxy copolymer obtained by making an aromatic series dihydric-phenol system compound and epichlorohydrin react by various kinds of blending ratio of coal, and it is expressed with the following general formula (1).

[0037]

[Formula 1]



(X expresses direct coupling, O, S, SO₂, C (CH₃)₂ and CH₂, and CHPh among the above-mentioned formula, and Ph expresses a phenyl group.)

Although especially the molecular weight of phenoxy system resin is not limited, with the number average molecular weight of polystyrene conversion, it is 1,000-1,000,000 and the thing of the range of 11,000-25,000 is especially used preferably from a viewpoint of fabrication nature and economical efficiency. In addition, the number average molecular weight of phenoxy system resin can be measured by the GPC method of a tetra-hydra furan solution.

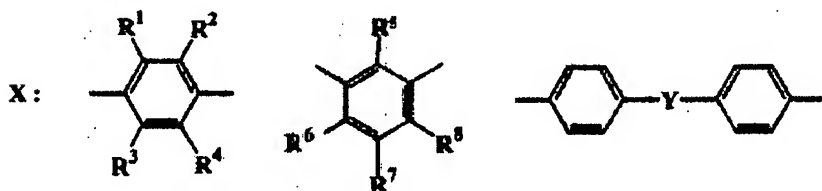
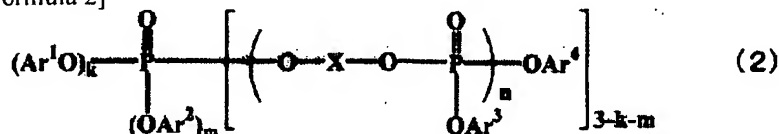
[0038] the above-mentioned phenoxy system resin -- the need -- responding -- one sort -- or two or more sorts can be used.

[0039] the addition of one sort or two sorts or more of resin (D) chosen from the phenol system resin used by these this inventions, and phenoxy system resin -- the styrene resin (A) 100 weight section -- receiving -- 1 - 30 weight section -- desirable -- 3 - 20 weight section -- it is 5 - 10 weight section still more preferably.

[0040] Moreover, in the flame-retardant-resin constituent of this invention, in order to raise fire retardancy and fabrication nature, phosphoric ester may be added further. The phosphoric ester used here is expressed with the following formula (2).

[0041]

[Formula 2]



the inside n of a formula of said formula (2) -- zero or more integers -- it is -- desirable -- 0-10 -- it is 0-5 especially preferably. As for an upper limit, 40 or less are desirable from a fire-resistant point.

[0042] moreover -- although k and m are or more 0 two or less integers, respectively and k+m is or more 0 two or less integer -- desirable -- k and m -- respectively -- or more 0 one or less integer -- k and m are 1 especially preferably, respectively.

[0043] Moreover, R₁-R₈ express the same, or the hydrogen which is different from each other or the alkyl group of carbon numbers 1-5. As an example of the alkyl group of carbon numbers 1-5, although a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-isopropyl, neopentyl one, a tert-pentyl radical, 2-isopropyl, neopentyl one, a tert-pentyl radical, 3-isopropyl, neopentyl one, a tert-pentyl radical, neo isopropyl, neopentyl one, a tert-pentyl radical, etc. are mentioned, hydrogen a methyl group, and an ethyl group are desirable, and hydrogen is especially desirable here

[0044] Moreover, Ar₁, Ar₂, Ar₃, and Ar₄ express the same or the aromatic series radical permuted by the organic residue which does not contain the aromatic series radical or halogen which is different from each other. What the aromatic series radical which has a benzene frame, a naphthalene frame, an indene frame, and an anthracene frame is mentioned as this aromatic series radical, and has a benzene frame or a naphthalene frame especially is desirable. Although these may be permuted by the organic residue (preferably organic residue of carbon numbers 1-8) which does not contain a halogen and there is especially no limit also in the number of substituents, it is desirable that they are 1-3 pieces. As an example, although aromatic series radicals, such as a phenyl group, a tolyl group, a xylyl group, a KUMENIRU radical, a mesityl radical, a naphthyl group, an indenyl group, and an anthryl radical, are mentioned, a phenyl group, a tolyl group, a xylyl group, a KUMENIRU radical, and a naphthyl group are desirable, and especially a phenyl group, a tolyl group, and a xylyl group are desirable. Moreover, Z expresses direct coupling, O, S, SO₂, C (CH₃)₂ and CH₂, and CHPh, and Ph expresses a phenyl group.

[0045] The above-mentioned phosphoric ester may use together one sort or two sorts or more. The amount of the phosphoric ester used can usually be used in 0.1 - 30 weight section to the styrene resin (A) 100 weight section from mechanical physical properties, thermal resistance, fabrication nature, and a fire-resistant viewpoint.

[0046] The flame-retardant-resin constituent of this invention can add carbon black and a coloring agent further. Here, carbon

black and a coloring agent are the pigments which can generally be blended with thermoplastics, and to the styrene resin (A) 100 weight section, the addition is 0.01 - 30 weight section, and is preferably added in the range of 0.05 - 10 weight section from a viewpoint of toning nature, fire retardancy, and mechanical physical properties.

[0047] Furthermore, the flame-retardant-resin constituent of this invention may blend the salt of triazine compound, cyanuric acid, or isocyanuric acid. the salt of such triazine compound, cyanuric acid, or isocyanuric acid -- the addition product of cyanuric acid or isocyanuric acid, and triazine compound -- it is -- usually -- 1 to 1 (mole ratio) -- further, the salt of triazine compound, cyanuric acid, or isocyanuric acid is the addition product of cyanuric acid or isocyanuric acid, and triazine compound, and are usually 1 to 1 (mole ratio) and an addition product which has the presentation of 1 to 2 (mole ratio) by the case.

[0048] As the above-mentioned triazine compound, a melamine, benzoguanamine, acetoguanamine, the 2-amide -4, 6-diamino-1,3,5-triazine, a monochrome (hydroxymethyl) melamine, a JI (hydroxymethyl) melamine, the Tori (hydroxymethyl) melamine, etc. are mentioned.

[0049] The salt with triazine compound, cyanuric acid, or isocyanuric acid is powder obtained by filtering a water slurry and this slurry nothing and after mixing well and making both salt form in the shape of a particle, and drying the mixture of triazine compound, cyanuric acid, or isocyanuric acid, and differs from mere mixture. This salt does not have the completely pure need and unreacted triazine compound thru/or cyanuric acid, and isocyanuric acid may remain.

[0050] Moreover, a 0.01-100-micrometer thing can be used for the mean particle diameter of the salt before being blended with resin from a viewpoint of the fire retardancy of mold goods, and a mechanical strength and front-face nature. Moreover, when the dispersibility of the above-mentioned salt is bad, dispersants, such as tris (beta-hydroxyethyl) isocyanurate, may be used together.

[0051] Moreover, the flame-retardant-resin constituent of this invention can also add antistatic agents, such as lubricant, such as the ultraviolet ray absorbent of anti-oxidants, such as a stabilizer of a phosphorus system and a phenol system, a phenol system, a phosphite system, and a sulfur system, a hindered phenol system, a benzotriazol system, a benzophenone system, a benzoate system, and a cyanoacrylate system, a wax, a higher fatty acid, an acid ester system and an acid-amide system, and also higher alcohol, and a plasticizer, an amine system, a sulfonic-acid system, and a polyether system, etc. according to the purpose.

[0052] The flame-retardant-resin constituent of this invention is usually manufactured by the well-known approach. What is necessary is for there to be especially no limit in the approach of carrying out melting kneading of one sort or two sorts or more of resin chosen from styrene resin (A) (inorganic bulking agent B) (red phosphorus C) (D) phenol tree system resin and phenoxy system resin, and the other required additives, and just to be able to perform the mechanical shear under the melting condition of styrene resin, such as a single screw extruder, a twin screw extruder, and a kneader. The extruder which can be manufactured continuously preferably, especially a twin screw extruder are advantageous in respect of productivity.

Moreover, it is also fond to prepare a vent-port in order to remove the moisture generated at the time of melting kneading, and the volatile component of low molecular weight, and it is used. In using an extruder, there is especially no limit also in the approaches of supply, such as the approach of supplying all components from feed opening, and the approach of supplying styrene resin (A) and red phosphorus (C) from feed opening of the upstream of an extruder, and supplying an inorganic bulking agent (B) component from feed opening of the downstream. Moreover, before supplying a raw material to an extruder etc., you may mix with a blender etc. beforehand.

[0053] Especially in using an extruder, here Productivity, operability, safety, From a viewpoint of the dispersibility of red phosphorus and the fire retardancy of the flame-retardant-resin constituent obtained, and a mechanical property Once carry out melting kneading of a part of resinous principle, the whole quantity of red phosphorus (C), or the part finally blended, and a resin constituent with high red phosphorus concentration (E) is manufactured. The approach of carrying out melting kneading of one sort or two sorts or more of resin chosen from the remaining resinous principle, (D) phenol system resin, and phenoxy system resin and a resin constituent with high red phosphorus concentration (E), and the additive which can be further used for other arbitration if needed with an extruder is used preferably.

[0054] Or melting kneading of the part, the red phosphorus (C), and the additive that can be used for arbitration in addition to this of the resinous principle finally blended is once carried out. A resin constituent with red phosphorus concentration higher than the amount of red phosphorus which should actually be blended with a flame-retardant-resin constituent (E) is manufactured. It is adjusted by carrying out melting kneading of the additives other than the additive which can be used for the arbitration added a red phosphorus high concentration resin constituent (E) and if needed in the manufacture phase of a resin constituent with high red phosphorus concentration (E) to the remaining resinous principle.

[0055] In addition, as an example of the above "a part of resinous principle finally blended", "some or all" of styrene resin (A), and "some or all" of one sort or two sorts or more of resin (D) chosen from phenol system resin and phenoxy system resin can be illustrated.

[0056] It is desirable that they are red phosphorus (C) 20 - the 200 weight sections to the styrene resin 100 weight section as a red phosphorus high concentration article (E) it is unrefined from styrene resin (A).

[0057] Moreover, it is desirable that they are red phosphorus (C) 20 - the 200 weight sections to one sort or two sorts or more of resin 100 weight sections chosen from phenol system resin and phenoxy system resin as a red phosphorus high concentration article (E) it is unrefined from one sort or two sorts or more of resin chosen from phenol system resin and phenoxy system resin.

[0058] Moreover, as a red phosphorus high concentration article (E) it is unrefined from phenol system resin, fine-particles-

like phenol system resin and the powder-mixing object of red phosphorus (C) can also be used.

[0059] The flame-retardant-resin constituent obtained in this way can usually be fabricated by the well-known approach, and can be used as the moldings article of all the configurations of mold goods, such as injection molding, extrusion molding, and compression molding, a sheet, a film, etc. It is suitable for especially an injection-molded product application especially. Moreover, it is suitable also for complicated fabrication articles of a configuration, such as mold goods, insertion mold goods, etc. which have the weld section and a hinge region, and light-gage mold goods, and suitable for various machine mechanism elements, electric electronic parts, or autparts.

[0060] For example, various gear, various cases, a sensor, an LED lamp, a connector, A socket, a resistor, a relay case, a switch, a coil bobbin, a capacitor, A variable condenser case, an optical pickup, a radiator, various terminal assemblies, a transformer, a plug, A printed wired board, a tuner, a loudspeaker, a microphone, headphone, The small motor and magnetic-head base, a power module, housing, A semi-conductor, liquid crystal display components, FDD carriage, a FDD chassis, The electrical and electric equipment and electronic-parts; VTR components represented by HDD components, a motor brush electrode holder, a parabolic antenna, the computer associated part, etc., Television components, an iron, a hair dryer, rice cooker components, microwave oven components, Voice device components, such as sound components and an audio laser disc (trademark) compact disk, The home represented by lighting components, refrigerator components, air-conditioner components, typewriter components, word processor components, etc., Office electrical-and-electric-equipment product components, an office computer associated part, a telephone associated part, A facsimile associated part, a copying machine associated part, the fixture for washing, oilless bearing, The machine associated part represented by various bearing, such as stern bearing and submerged bearing, motor components, a writer, the typewriter, etc., The optical instrument, precision instrument associated part which are represented by a microscope, a binocular, a camera, the clock, etc., An AC-dynamo terminal, an AC-dynamo connector, an I.C. regulator, Various bulbs, such as the potentiometer base for light DIYA, and an exhaust gas bulb, Fuel relation / exhaust air system and inhalation-of-air system various pipes, an air intake nozzle snorkel, An intake manifold, a fuel pump, engine-cooling-water joint, A carburetor main body, a carburetor spacer, an exhaust air gas sensor, A cooling water sensor, an oil-temperature sensor, a brake putt wear sensor, A throttle position sensor, a crankshaft position sensor, An air flow meter, a brake bat wear sensor, the thermostat base for air-conditioners, A heating warm air flow control valve, the brush electrode holder for radiator motors, A water-pump impeller, turbine ** Inn, windshield-wiper-motor relation components, DEYUSUTORIBYUTA, starter SUITCHI, a starter relay, the wire harness for transmission, A window washer nozzle, an air-conditioner panel SUITCHI substrate, the coil for fuel relation electromagnetism valves, The connector for fuses, a horn terminal, an electric equipment article electric insulating plate, a step motor rotor, a lamp socket, a lamp reflector, a lamp housing, a brake piston, a solenoid bobbin, an engine oil filter, an ignition case, and play -- an appliance, although it is useful for various applications, such as an implement, a toiletries supply, an amusement supply, a toy supply, a chemical processing plant, and aeronautical-navigation components Especially taking advantage of the description of this invention, it can use as the components of a home electrical machinery and apparatus and OA equipment and housing, and autparts in the above.

[0061]

[Example] Hereafter, an example explains the effectiveness of this invention to a detail further. The section expresses the weight section altogether here. The measuring method of each property is as follows.

[0062] (1) In accordance with the valuation basis set to UL94, fire retardancy was evaluated using the ISby fire-resistant Toshiba Machine55EPN injection molding machine about the test piece for fire-resistant evaluation obtained by carrying out injection molding on conditions with a molding temperature [of 250 degrees C], and a die temperature of 60 degrees C. Fire-resistant level falls in order of V-0>V-1>V-2>HB. Moreover, in V-2 or more evaluations, the sum total of the burn time of five samples was made into the fire-resistant index.

[0063] (2) It is ASTM using an ISby mechanical physical-properties Toshiba Machine55EPN injection molding machine about the test piece of the 1/4 inch thickness obtained by carrying out injection molding on conditions with a molding temperature [of 250 degrees C], and a die temperature of 60 degrees C. A bending elastic modulus and bending stress were measured according to D-790.

[0064] (3) It is ASTM using an ISby impact property Toshiba Machine55EPN injection molding machine about the test piece (with a notch) of the 1/4 inch thickness obtained by carrying out injection molding on conditions with a molding temperature [of 250 degrees C], and a die temperature of 60 degrees C. Eye ZODDO impact strength was measured according to D-256.

[0065] (4) Test piece of the 1/4 inch thickness obtained using the ISby heat-resistant Toshiba Machine55EPN injection molding machine by carrying out injection molding on conditions with a molding temperature [of 250 degrees C], and a die temperature of 60 degrees C ASTM Load deflection temperature (DTUL) was measured according to D-648 (load: 1.82MPa).

[0066] The styrene resin (A) used for example of reference 1 this invention is as follows.

[0067] A-1: The suspension polymerization of the monomer which consists of the styrene 70 weight section and the acrylonitrile 30 weight section in the polymerization tank equipped with stirring equipment was carried out, and styrene resin "A-1" was prepared. It was 0.50 dl/g, as a result of dissolving in a methyl ethyl ketone and measuring limiting viscosity within a 30-degree C thermostat, after drying the obtained bead-like resin enough.

[0068] A-2: Toray Industries ABS plastics "Toyo Lack 500."

[0069] The inorganic bulking agent (B) used for example of reference 2 this invention is as follows.

[0070] B-1: Nippon Electric Glass glass fiber "T-340/P"

B-2: Nippon Electric Glass glass powder "EPG-M70E."

[0071] The red phosphorus (C) used for example of reference 3 this invention is as follows. In addition, conductivity added pure-water 100mL to 5g of red phosphorus, carried out extract processing at 121 degrees C among the autoclave for 100 hours, diluted the back liquid which filtered red phosphorus to 250mL(s), and measured it using the conductivity meter (the YOKOGAWA ELECTRIC CORP. make, personal SC meter).

[0072] C-1: Red phosphorus made from the phosphorus chemical industry which covered non-ground red phosphorus with the aluminum hydroxide, and was further covered with thermosetting phenol resin "NOBA Excel 140"

Mean particle diameter of 30 micrometers, conductivity S/cmC -2 of 200micro: Red phosphorus made from the phosphorus chemical industry which covered grinding red phosphorus with the magnesium hydroxide, and was further covered with thermosetting phenol resin "NOBA red 120"

The mean particle diameter of 38 micrometers, conductivity S/cm of 1200micro, 15% of red phosphorus contents with a particle size of 75 micrometers or more.

[0073] The resin (D) used for example of reference 4 this invention is as follows.

[0074] D-1: Phenol novolak resin made from Sumitomo DEYUREZU "PR53195"

D-2: Tohto Kasei phenoxy resin -- "FENOTOTO YP-50."

[0075] The red phosphorus high concentration article (E) used for example of reference 5 this invention is as follows.

[0076] E-1:, mixing the 43 sections for the red phosphorus "NOBA Excel 140" by the phosphorus chemical-industry company of C-1 as red phosphorus (C), and performing a nitrogen flow to the styrene resin 100 weight section manufactured in A-1 The high concentration article (E-1) of styrene resin of melting extrusion and 30% of red phosphorus concentration was adjusted with the resin temperature of 250 degrees C using 30mm of diameters of a screw, and the direction rotation of the same axle biaxial extruder (Japanese-made steel company make, TEX-30) of ratio-of-length-to-diameter=45.5.

[0077] E-2: Having mixed the 100 sections for the red phosphorus "NOBA Excel 140" by the phosphorus chemical-industry company of C-1 as red phosphorus (C), and performing a nitrogen flow to the phenol novolak resin "PR53195" 100 weight section made from Sumitomo DEYUREZU, it mixed with the Henschel mixer and the red phosphorus high concentration fine-particles article (E-2) of phenol novolak resin of 50% of red phosphorus concentration was adjusted.

[0078] E-3: As opposed to the YP-50"100 weight section the Tohto Kasei make of D-2 -- phenoxy resin "FENOTOTO [] -- Mixing the 100 sections for the red phosphorus "NOBA Excel 140" by the phosphorus chemical-industry company of C-1 as red phosphorus (C), and performing a nitrogen flow The high concentration article (E-3) of phenoxy resin of melting extrusion and 50% of red phosphorus concentration was adjusted with the resin temperature of 180 degrees C using 30mm of diameters of a screw, and the direction rotation of the same axle biaxial extruder (Japanese-made steel company make, TEX-30) of ratio-of-length-to-diameter=45.5.

[0079] According to the blending ratio of coal shown in one to examples 1-7 and example of comparison 4 table 1, from hopper opening of this direction rotation biaxial extruder (Ikegai make PCM-30) of 25, 30mm of diameters of a screw and ratio of length to diameter carried out package supply, and carried out melting extrusion of each component by the resin temperature of 250 degrees C, and screw-speed 150rpm. Injection molding was presented with the obtained pellet after 3-hour desiccation at 80 degrees C, and the target test piece was fabricated. The evaluation result was also united and it indicated to Table 1.

[0080]

[Table 1]

表 1

		樹脂組成物				樹脂組成物物性					
		(A) スチレン系 樹脂	(B) 無機 充填剤	(C) 赤燐	(D) 他成分	難燃性		曲げ 弾性率	曲げ応力	7/8 引張 強度	DTUL
						UL94	燃焼時間				
						—	sec				
実 施 例	1	A-1 : 100	B-1 : 30	C-1 : 10	D-1 : 10	V-1	92	7.74	121	35	104
	2	A-1 : 100	B-1 : 10	C-1 : 10	D-1 : 10	V-1	179	4.43	78	31	98
	3	A-2 : 100	B-1 : 30	C-1 : 10	D-1 : 10	V-1	189	6.16	102	44	92
	4	A-1 : 100	B-2 : 30	C-1 : 10	D-1 : 10	V-1	106	7.71	120	34	104
	5	A-1 : 100	B-1 : 30	C-2 : 10	D-1 : 10	V-1	236	7.68	118	30	103
	6	A-1 : 100	B-1 : 30	C-1 : 10	D-1 : 10	V-1	230	7.64	114	43	103
	7	A-1 : 100	B-1 : 30	C-1 : 10	D-2 : 10	V-1	185	7.36	111	29	104
比 較 例	1	A-1 : 100		C-1 : 10	D-1 : 10	BB	—	3.51	85	16	90
	2	A-1 : 100	B-1 : 100	C-1 : 10	D-1 : 10	—	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可
	3	A-1 : 100	B-1 : 30		D-1 : 10	BB	—	7.44	116	45	104
	4	A-1 : 100		C-1 : 30	D-1 : 10	—	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可

The following things are clearer than the example of Table 1, and the example of a comparison.

[0081] It turns out that V-1 or more fire retardancy set to UL94 is acquired, and the constituent which consists of (A) styrene resin of examples 1-7, a (B) inorganic bulking agent, and (C) red phosphorus has the outstanding fire retardancy, a bending elastic modulus, bending stress and shock resistance, and thermal resistance compared with the example 1 of a comparison. Especially, from examples 1 and 3, the thing using an AS resin has short burn time, and can acquire higher fire retardancy. In the example 3 of a comparison, although a bending elastic modulus, bending stress, shock resistance, and thermal resistance were high, fire retardancy was not acquired at all.

[0082] Burn time has very many that used the red phosphorus which is conductivity S/cm of 200micro, and the comparison of examples 1 and 5 shows excelling especially in fire retardancy. Furthermore, as for fire retardancy, what added phenol resin and phenoxy resin to the resin constituent is more higher than the comparison of examples 1, 7, and 6.

[0083] By this example, it was inferior to the example 2 of a comparison at fabrication nature, so that injection molding was impossible for what carried out 100 weight sections addition of the (B) inorganic bulking agent. Moreover, from the example 4 of a comparison, although injection molding could do what carried out 30 weight sections addition of the (C) red phosphorus, mold goods could not present evaluation easily, namely, a practical mechanical strength was not obtained.

[0084] Instead of [opening / of this direction rotation biaxial extruder (Ikegai make PCM-30) of 25 / hopper] eight to example 10 red phosphorus (C), according to the combination shown in Table 2, 30mm of diameters of a clew and ratio of length to diameter carried out package supply, and carried out melting extrusion of each component by the resin temperature of 250 degrees C, and screw-speed 150rpm using the red phosphorus high concentration article (E) shown in the example 5 of reference. Injection molding was presented with the obtained pellet after 3-hour desiccation at 80 degrees C, and the target test piece was fabricated. The evaluation result was also united and it indicated to Table 2. In addition, the amount of styrene resin in a red phosphorus high concentration article, the amount of phenol system resin, the amount of phenoxy resin, and the amount of red phosphorus were indicated in the term of the red phosphorus high concentration article of front Naka. When the red phosphorus high concentration article (E-1) it is unrefined from styrene resin was used as a red phosphorus high concentration article, it added so that the amount of styrene resin in a resin constituent might become the 100 sections.

[0085]

[Table 2]

表 2

	樹脂組成物				樹脂組成物物性				
	(A) スチレン系 樹脂	(B) 無鹵 充填剤	(E) 赤磷高濃度品	(D) 他成分	機械性		曲げ 弾性率	曲げ 応力	引張 強度
					UL94	燃焼時間 sec			
実施例 8	重量部 A-1 : 79	重量部 B-1 : 30	重量部 (赤磷高濃度品中組成) B-1 : 30 (C57) : 21、赤磷 : 9)	重量部 D-1 : 10	—	80	7.84	125	40
実施例 9	重量部 A-1 : 100	重量部 B-1 : 30	重量部 (赤磷高濃度品中組成) B-2 : 30 (C7) : 8 : 10、赤磷 : 10)	—	V-1	75	7.80	137	38
実施例 10	重量部 A-1 : 100	重量部 B-1 : 30	重量部 (赤磷高濃度品中組成) B-3 : 30 (C7) : 10、赤磷 : 10)	—	V-1	105	7.5	115	35

The inclination for a mechanical strength of what used the red phosphorus high concentration article to also improve by burn time becoming short is accepted from the comparison of the example 8 which used the red phosphorus high concentration (E-1) which consists of an example 1 using red phosphorus (C), and styrene resin, and the example 9 which used the red phosphorus high concentration article (E-2) it is unrefined from phenol system resin.

[0086] Moreover, from the comparison of the example 10 which used the red phosphorus high concentration article (E-3) it is unrefined from the example 7 using red phosphorus (C), and phenoxy resin, the inclination for a mechanical strength of what used the red phosphorus high concentration article to also improve by burn time becoming short is accepted.

[0087]

[Effect of the Invention] This invention is obtaining the resin constituent which was made to give advanced fire retardancy to styrene resin, without using a halogen system organic compound, and was excellent in a mechanical strength and thermal resistance.

[0088] The flame-retardant-resin constituent obtained by this invention and its mold goods are suitable for a household-electric-appliances device, OA equipment, components, housing of an automobile, etc.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-351881

(P2000-351881A)

(43) 公開日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C 0 8 L 25/04		C 0 8 L 25/04	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C E T	C 0 8 J 5/00	C E T 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
3/02		3/02	
7/14		7/14	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-83614(P2000-83614)

(22) 出願日 平成12年3月24日 (2000. 3. 24)

(31) 優先権主張番号 特願平11-98469

(32) 優先日 平成11年4月6日 (1999. 4. 6)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 本間 雅登

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 山内 幸二

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 田村 真一

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物及びその成形品

(57) 【要約】

【課題】ハロゲン系有機化合物を用いることなくスチレン系樹脂に高度な難燃性を付与させ、かつ機械的物性、耐熱性に優れた難燃性樹脂組成物を得ることを課題とする。

【解決手段】(A) スチレン系樹脂100重量部、

(B) 無機充填剤1〜50重量部、(C) 赤燐0.1〜20重量部からなる難燃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】スチレン系樹脂(A)100重量部、無機充填剤(B)1〜50重量部、赤燐(C)0.1〜20重量部からなる難燃性樹脂組成物。

【請求項2】さらにフェノール系樹脂、フェノキシ系樹脂から選ばれる1種または2種以上の樹脂(D)1〜30重量部を含有する請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項3】スチレン系樹脂(A)がAS樹脂、ABS樹脂、変性AS樹脂から選ばれる1種または2種以上である請求項1、2いずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】無機充填剤(B)がガラス繊維及び/またはガラスパウダーである請求項1〜3いずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項5】赤燐(C)の導電率が0.1〜1000μS/cmである請求項1〜4いずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項6】赤燐(C)が未粉砕赤燐を水酸化アルミニウムにより被覆し、さらに熱硬化性フェノール樹脂により被覆した赤燐である請求項1〜5いずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項7】請求項1〜6いずれかに記載の難燃性樹脂組成物からなる成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン系有機化合物を用いることなくスチレン系樹脂に高度な難燃性を付与させ、かつ機械的特性、耐熱性に優れた難燃性樹脂組成物及びその成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】ABS樹脂やAS樹脂に代表されるスチレン系樹脂は、その優れた成形加工性、表面外観及び機械的物性によって、家庭用電気機器、OA機器、自動車などの広範囲な分野で使用されている。一方、スチレン系樹脂は熱可塑性樹脂の中でも極めて易燃性であるため、安全性の問題から難燃性を要求される場合が多い。

【0003】熱可塑性樹脂に難燃性を付与する方法としては、難燃剤としてハロゲン系有機化合物、さらに難燃助剤としてアンチモン化合物を樹脂にコンパウンドする方法が一般的である。しかしながら、近年の環境問題に関連し、ハロゲン系有機化合物を含有しない難燃性樹脂が強く望まれるようになった。

【0004】ハロゲン系有機化合物を用いずに熱可塑性樹脂を難燃化する方法として、燐酸エステル系難燃剤を添加する方法が一般的であるが、この方法では目的とする難燃性を付与するためには多量の難燃剤を必要とする。

【0005】また、赤燐を添加する方法が特開昭58-108248号公報に、さらに加熱膨張性黒鉛と赤燐を添加する方法が特開平9-296119号公報に開示されているが、本特開により得られる樹脂組成物では難燃

性の向上効果が小さく、とりわけ、スチレン系樹脂に関しては不十分であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】すなわち本発明は、ハロゲン系有機化合物を用いることなくスチレン系樹脂に高度な難燃性を付与させ、かつ機械的物性、耐熱性に優れた難燃性樹脂組成物を得ることを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは以上の状況を鑑み、鋭意検討を重ねた結果、スチレン系樹脂に無機充填材と赤燐とを添加することで高度な難燃性を有し、かつ機械的物性、耐熱性に優れた難燃性樹脂組成物が得られることを見いだした。

【0008】即ち、本発明は、「(A)スチレン系樹脂100重量部、(B)無機充填剤1〜50重量部、(C)赤燐0.1〜20重量部からなる難燃性樹脂組成物。」である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の難燃性樹脂組成物について具体的に説明する。

【0010】(A)スチレン系樹脂とは、芳香族ビニル系単量体を成分として含む重合体である。この芳香族ビニル系単量体としてはスチレンをはじめ、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、m-ブチルスチレン、o-エチルスチレン、o-クロロスチレン及びo, p-ジクロロスチレンなどが挙げられるが、特にスチレンやα-メチルスチレンが好ましく用いられる。これらは1種または2種以上を併用しても良い。

【0011】また、スチレン系樹脂に耐薬品性、耐熱性などの特性を付与する目的で芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体を共重合しても良い。これらのビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル及びエタクリロニトリル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸m-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸クロロメチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどが挙げられ、特にアクリロニトリルが好ましく用いられる。

【0012】このスチレン系樹脂における芳香族ビニル系単量体の割合は、成形加工性の観点から50〜100重量%、特に60〜90重量%が好ましい。同時に、スチレン系樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量は5万〜30万のものをを用いることが物性バランスを維持する上で好ましい。重量平均分子量についてはゲルパーミレーションクロマトグラフィー(以下GPCと略す)による一般的に公知な手法で測定が可能である。

【0013】また、スチレン系樹脂に耐衝撃性を向上させるために、スチレン系樹脂にゴム質重合体の粒子を分散させた、ゴム強化スチレン系樹脂を用いてもよい。ここで、使用するゴム質重合体としては、共役ジエンを主成分とした重合体または共重合体が好適である。このうち共役ジエンの含有量は60重量%以上、特に75重量%以上が好ましい。具体的には、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、水素化スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル酸ブチル-ブタジエン共重合体及びイソプレン

10 ゴムなどを使用することができる。
 【0014】ここで、ゴム質重合体とマトリックスであるスチレン系樹脂とは非相溶であるため、ゴム質重合体にマトリックスと相溶する成分をグラフトさせると耐衝撃性をより向上させることができる。即ち、ゴム質重合体の存在下に芳香族ビニル系単量体及びこれと共重合可能な他の単量体をグラフト重合したグラフト共重合体を用いることが好ましい。各単量体として、上記のマトリックスであるスチレン系樹脂と同様の成分を同様の割合で

20 使用することが好ましく、組成、グラフト量については特に制限はないがゴム質重合体の分散性を損なわないような組成とグラフト量に調整することが好ましい。
 【0015】上記のスチレン系樹脂の具体例としては、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、AS樹脂、変性AS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂、ABS樹脂などが挙げられるが、難燃性の観点からアクリロニトリルを共重成分として含有し、かつ機械的物性と成形加工性のバランスに優れたAS樹脂、ABS樹脂、変性ASが好ましく、特にAS樹脂、変性AS樹脂が好ましい。ここで、変性AS樹脂とは、芳香族ビニル系単量体と(メタ)アクリロニトリル、及び芳香族ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体の1種または2種以上のビニル系単量体との共重合体を意味する。

30 【0016】スチレン系樹脂の製造方法については特に制限はなく、従来より公知の方法で製造することが可能である。即ち、乳化重合、溶液重合、塊状重合及び懸濁重合のどの方法でも製造することができるが、工業的には塊状重合が有利である。

40 【0017】また、ゴム質重合体に芳香族ビニル系単量体及びこれと共重合可能な他の単量体をグラフトする手法についても、従来公知の乳化重合や塊状重合などで製造することができるが、品質上乳化重合で製造することが有利である。

【0018】なお、スチレン系樹脂は上記の方法で得た1種または2種以上を併用しても良い。

50 【0019】本発明で使用される(B)無機充填剤は、無機物質でできた熱可塑性樹脂の補強材であり、スチレン系樹脂の機械的強度と耐熱性を向上させるとともに、赤燐と併用することによって、スチレン系樹脂の難燃性を飛躍的に高めるものである。

【0020】このような無機充填剤(B)としては、ガラス繊維、ガラスパウダー、ガラスビーズ、ガラスフレーク、アルミナ、アルミナ繊維、炭素繊維、黒鉛繊維、ステンレス繊維、ウスカ、チタン酸カリ繊維、ワラストナイト、アスベスト、ハードクレイ、焼成クレイ、タルク、カオリン、マイカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化アルミニウム及び鉱物などが挙げられるが、スチレン系樹脂の補強効果と難燃性向上効果の観点から、ガラス繊維、ガラスパウダーが好ましく用いられる。

【0021】無機充填剤(B)には特に制限はなく、一般に熱可塑性樹脂の補強材として用いられているものが使用できる。また、これらは1種または2種以上を併用しても良い。

【0022】また、本発明における無機充填剤(B)の添加量はスチレン系樹脂(A)100重量部に対し、1〜50重量部、好ましくは5〜40重量部、さらに好ましくは10〜30重量部である。無機充填剤(B)の添加量が1重量部未満では、難燃性、機械的物性及び耐熱性が不足し、50重量部を超えると成形加工性が著しく悪化し射出成形できない場合がある。

【0023】本発明で使用される(C)赤燐は、そのままでは不安定であり、また、水に徐々に溶解したり、水と徐々に反応する性質を有するので、これを防止する処理を施したものが好ましく用いられる。このような赤燐の処理方法としては、特開平5-229806号公報に記載の赤燐の粉碎を行わず、赤燐表面に水や酸素との反応性が高い破砕面を形成させずに赤燐を微粒子化する方法、赤燐に水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウムを微量添加して赤燐の酸化を触媒的に抑制する方法、赤燐をパラフィンやワックスで被覆し、水分との接触を抑制する方法、ε-カプロラクタムやトリオキサンと混合することにより安定化させる方法、赤燐をフェノール系、メラミン系、エポキシ系、不飽和ポリエステル系などの熱硬化性樹脂で被覆することにより安定化させる方法、赤燐を銅、ニッケル、銀、鉄、アルミニウム及びチタンなどの金属塩の水溶液で処理して、赤燐表面に金属リン化合物を析出させて安定化させる方法、赤燐を水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化チタン、水酸化亜鉛などで被覆する方法、赤燐表面に鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、スズなどで無電解メッキ被覆することにより安定化させる方法及びこれらを組合せた方法が挙げられるが、好ましくは、赤燐の粉碎を行わずに赤燐表面に破砕面を形成させずに赤燐を微粒子化する方法、赤燐をフェノール系、メラミン系、エポキシ系、不飽和ポリエステル系などの熱硬化性樹脂で被覆することにより安定化させる方法、赤燐を水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化チタン、水酸化亜鉛、などで被覆することにより安定化させる方法であり、特に好ましくは、赤燐の粉碎を行わず、表面に破砕面を形

成させずに赤燐を微粒子化する方法、赤燐をフェノール系、メラミン系、エポキシ系、不飽和ポリエステル系などの熱硬化性樹脂で被覆することにより安定化させる方法あるいはこれらの両者を組み合わせた方法である。これらの熱硬化性樹脂の中で、フェノール系熱硬化性樹脂、エポキシ系熱硬化性樹脂で被覆された赤燐が耐湿性の面から好ましく使用することができ、特に好ましくはフェノール系熱硬化性樹脂で被覆された赤燐である。なお、未粉碎赤燐は、破砕面を形成させずに製造された赤燐を指す。

【0024】このような赤燐の中で、特に好ましくは赤燐の粉碎を行わず、赤燐表面に水や酸素との反応性が高い破砕面を形成させずに赤燐を微粒子化した未粉碎赤燐に、水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウムにより被覆し、さらにフェノール系熱硬化性樹脂あるいはエポキシ系熱硬化性樹脂により被覆した赤燐が最も好ましく、特に好ましくは、未粉碎赤燐に水酸化アルミニウムにより被覆し、さらにフェノール系熱硬化性樹脂により被覆した赤燐が好ましい。

【0025】また樹脂に配合される前の赤燐の平均粒径は、難燃性、機械特性及びリサイクル使用時の粉碎による赤燐の化学的・物理的劣化を抑える点から35～0.01 μm のものが好ましく、さらに好ましくは、30～0.1 μm のものである。

【0026】なお赤燐の平均粒径は、一般的なレーザー回折式粒度分布測定装置により測定することが可能である。粒度分布測定装置には、湿式法と乾式法があるが、いずれを用いてもかまわない。湿式法の場合は、赤燐の分散溶媒として、水を使用することができる。この時アルコールや中性洗剤により赤燐表面処理を行ってもよい。また分散剤として、ヘキサメタ燐酸ナトリウムやピロ燐酸ナトリウムなどの燐酸塩を使用することも可能である。

【0027】また赤燐中に含有される粒径の大きな赤燐、すなわち粒径が75 μm 以上の赤燐は、難燃性、機械的特性及びリサイクル性を著しく低下させる。従って、粒径が75 μm 以上の赤燐は分級等により除去することが好ましい。粒径が75 μm 以上の赤燐含量は、難燃性、機械的特性及びリサイクル性の面から、10重量%以下が好ましく、さらに好ましくは8重量%以下、特に好ましくは5重量%以下である。下限に特に制限はないが、0に近いほど好ましい。

【0028】ここで赤燐に含有される粒径が75 μm 以上の赤燐含量は、75 μm のメッシュにより分級することによって測定することができる。すなわち赤燐100gを75 μm のメッシュで分級した時の残さ量A(g)より、粒径が75 μm 以上の赤燐含量は $A/100 \times 100$ (%)より算出することができる。

【0029】また、本発明で使用される赤燐(C)の熱

水中で抽出処理した時の導電率(ここで導電率は赤燐5gに純水100mLを加え、例えばオートクレーブ中で、121℃で100時間抽出処理し、赤燐ろ過後のろ液を250mLに希釈した抽出水の導電率を測定する)は、得られる成形品の耐湿性、機械的強度、電気特性、及びリサイクル性の点から通常0.1～1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であり、好ましくは0.1～800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、さらに好ましくは0.1～500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ である。

【0030】このような好ましい赤燐の市販品としては、燐化学工業社製“ノーバエクスル140”、“ノーバエクスルF5”及びこれらの市販品と同等品が挙げられる。

【0031】本発明における赤燐(C)の添加量は、スチレン系樹脂(A)100重量部に対し、0.1～20重量部、好ましくは1～15重量部、さらに好ましくは5～10重量部である。赤燐(C)の添加量が0.1重量部未満では難燃性が不十分であり、20重量部を超えるとスチレン系樹脂組成物自体が脆性化し実用的な機械的物性が得られない場合がある。

【0032】また本発明では、さらに難燃性を向上させる目的で、(D)フェノール系樹脂、フェノキシ系樹脂から選ばれる1種または2種以上の樹脂を用いることが好ましい。

【0033】本発明で使用されるフェノール系樹脂とは、フェノール性水酸基を複数有する高分子であれば任意であり、例えばノボラック型、レゾール型及び熱反応型の樹脂、あるいはこれらを変性した樹脂が挙げられる。これらは硬化剤未添加の未硬化樹脂、半硬化樹脂、あるいは硬化樹脂であってもよい。中でも、硬化剤未添加で、非熱反応性であるフェノールノボラック樹脂が難燃性、経済性の点で好ましい。また、形状は特に制限されず、粉碎品、粒状、フレーク状、粉末状、針状、液状などいずれも使用できる。

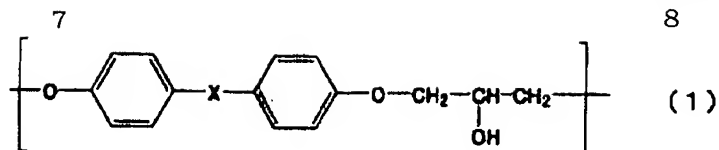
【0034】フェノール系樹脂の分子量は特に限定されないが、ポリスチレン換算の数平均分子量で200～2,000であり、特に400～1,500の範囲のものが成形加工性、経済性の観点から好ましく用いられる。なおフェノール系樹脂の数平均分子量は、テトラヒドロフラン溶液のGPC法で測定できる。

【0035】上記フェノール系樹脂は必要に応じ、1種または2種以上使用することができる。

【0036】また、本発明で使用されるフェノキシ樹脂とは、芳香族二価フェノール系化合物とエピクロロヒドリンとを各種の配合割合で反応させることにより得られるフェノキシ樹脂あるいはフェノキシ共重合体を指し、下記一般式(1)で表されるものである。

【0037】

【化1】



(上記式中、Xは直接結合、O、S、SO₂、C(C₂H₅)₂、CH₂、CHPhを表し、Phはフェニル基を表す。)

フェノキシ系樹脂の分子量は特に限定されないが、ポリスチレン換算の数平均分子量で1,000~1,000,000であり、特に11,000~25,000の範囲のものが成形加工性、経済性の観点から好ましく用いられる。なおフェノキシ系樹脂の数平均分子量は、テトラヒドロフラン溶液のGPC法で測定できる。

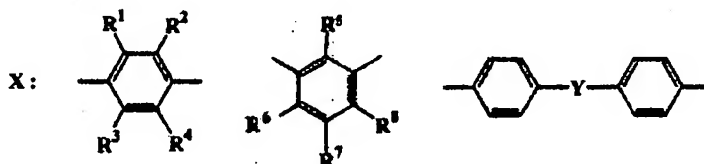
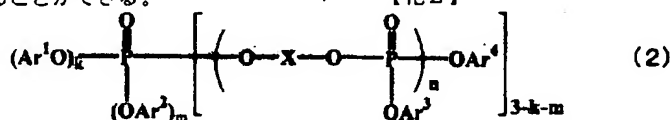
【0038】上記フェノキシ系樹脂は必要に応じ、1種または2種以上使用することができる。

*【0039】これら本発明で使用されるフェノール系樹脂、フェノキシ系樹脂から選ばれる1種または2種以上の樹脂(D)の添加量は、スチレン系樹脂(A)100重量部に対し1~30重量部、好ましくは3~20重量部、さらに好ましくは5~10重量部である。

【0040】また本発明の難燃性樹脂組成物には、難燃性、成形加工性を高めるためにさらに磷酸エステルを添加してもよい。ここで使用される磷酸エステルとは、下記式(2)で表されるものである。

【0041】

【化2】



前記式(2)の式中nは0以上の整数であり、好ましくは0~10、特に好ましくは0~5である。上限は難燃性の点から40以下が好ましい。

【0042】またk、mは、それぞれ0以上2以下の整数であり、かつk+mは、0以上2以下の整数であるが、好ましくはk、mはそれぞれ0以上1以下の整数、特に好ましくはk、mはそれぞれ1である。

【0043】また、R¹~R⁸は同一または相異なる水素または炭素数1~5のアルキル基を表す。ここで炭素数1~5のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-イソプロピル、ネオペンチル、tert-ペンチル基、2-イソプロピル、ネオペンチル、tert-ペンチル基、ネオイソプロピル、ネオペンチル、tert-ペンチル基などが挙げられるが、水素、メチル基、エチル基が好ましく、とりわけ水素が好ましい。

【0044】また、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴は同一または相異なる芳香族基あるいはハロゲンを含有しない有機残基で置換された芳香族基を表す。かかる芳香族基としては、ベンゼン骨格、ナフタレン骨格、インデン骨格、アントラセン骨格を有する芳香族基が挙げられな

※でもベンゼン骨格、あるいはナフタレン骨格を有するものが好ましい。これらはハロゲンを含有しない有機残基

30 (好ましくは炭素数1~8の有機残基)で置換されていてもよく、置換基の数にも特に制限はないが、1~3個であることが好ましい。具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ナフチル基、インデニル基、アントリル基などの芳香族基が挙げられるが、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基が好ましく、特にフェニル基、トリル基、キシリル基が好ましい。またZは直接結合、O、S、SO₂、C(C₂H₅)₂、CH₂、CHPhを表し、Phはフェニル基を表す。

40 【0045】上記の磷酸エステルは1種または2種以上を併用しても良い。磷酸エステルの使用量は機械的物性、耐熱性、成形加工性、難燃性の観点から、スチレン系樹脂(A)100重量部に対して、通常0.1~30重量部で用いることができる。

【0046】本発明の難燃性樹脂組成物はさらにカーボンブラックや着色剤を添加することができる。ここで、カーボンブラックや着色剤とは、熱可塑性樹脂に一般に配合しうる顔料であり、その添加量はスチレン系樹脂(A)100重量部に対し、0.01~30重量部であり、調色性、難燃性及び機械的物性の観点から0.05

～10重量部の範囲で好ましく添加される。

【0047】さらに本発明の難燃性樹脂組成物は、トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩を配合しても良い。このようなトリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩とはシアヌール酸またはイソシアヌール酸とトリアジン系化合物との付加物であり、通常は1対1（モル比）さらにトリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸の塩とは、シアヌール酸またはイソシアヌール酸とトリアジン系化合物との付加物であり、通常は1対1（モル比）、場合により1対2（モル比）の組成を有する付加物である。

【0048】上記のトリアジン系化合物としては、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、2-アミド-4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン、モノ（ヒドロキシメチル）メラミン、ジ（ヒドロキシメチル）メラミン、トリ（ヒドロキシメチル）メラミン等が挙げられる。

【0049】トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸との塩は、トリアジン系化合物とシアヌール酸またはイソシアヌール酸の混合物を水スラリーとなし、良く混合して両者の塩を微粒子状に形成させた後、このスラリーを濾過、乾燥して得られる粉末であり、単なる混合物とは異なる。この塩は完全に純粋である必要は無く、未反応のトリアジン系化合物ないしシアヌール酸、イソシアヌール酸が残存していても良い。

【0050】また、樹脂に配合される前の塩の平均粒径は、成形品の難燃性、機械的強度や表面性の観点から0.01～100μmのものをを用いることができる。また、上記塩の分散性が悪い場合には、トリス（β-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートなどの分散剤を併用してもかまわない。

【0051】また、本発明の難燃性樹脂組成物は目的に応じて燐系、フェノール系の安定剤、フェノール系、ホスファイト系及びイオウ系などの酸化防止剤、ヒンダードフェノール系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系及びシアノアクリレート系の紫外線吸収剤、ワックス、高級脂肪酸や酸エステル系及び酸アミド系、更に高級アルコールなどの滑剤及び可塑剤、アミン系、スルホン酸系、ポリエーテル系などの帯電防止剤等を添加することもできる。

【0052】本発明の難燃性樹脂組成物は通常公知の方法で製造される。スチレン系樹脂（A）、無機充填剤（B）、赤燐（C）、（D）フェノール系樹脂、フェノキシ系樹脂から選ばれる1種または2種以上の樹脂、その他の必要な添加剤を熔融混練する方法には特に制限はなく、単軸押出機、二軸押出機やニーダーなどのスチレン系樹脂の熔融状態下での機械的剪断を行うことができれば良い。好ましくは連続的に製造できる押出機、特に二軸押出機が生産性の面で有利である。また、熔融混

練時に発生する水分や、低分子量の揮発成分を除去する目的で、ベント口を設けることも好んで用いられる。押出機を使用する場合には、全成分をフィード口から供給する方法や、スチレン系樹脂（A）と赤燐（C）を押出機の上流側のフィード口から供給し、無機充填剤（B）成分を下流側のフィード口から供給する方法など供給の方法にも特に制限はない。また、原料を押出機などに供給する前に、あらかじめブレンダー等で混合しておいても良い。

10 【0053】ここで、押出機を使用する場合には、特に生産性、操作性、安全性、赤燐の分散性および得られる難燃性樹脂組成物の難燃性、機械的特性の観点から、最終的に配合する樹脂成分の一部と赤燐（C）の全量または一部とを一旦熔融混練して赤燐濃度の高い樹脂組成物（E）を製造し、残りの樹脂成分、（D）フェノール系樹脂、フェノキシ系樹脂から選ばれる1種または2種以上の樹脂、および赤燐濃度の高い樹脂組成物（E）、必要に応じてさらにその他の任意に用いることができる添加剤を押出機で熔融混練する方法が好ましく用いられる。

【0054】あるいは、最終的に配合する樹脂成分の一部、赤燐（C）およびその他任意に用いることができる添加剤を一旦熔融混練して、実際に難燃性樹脂組成物に配合されるべき赤燐量よりも赤燐濃度の高い樹脂組成物（E）を製造し、残りの樹脂成分に赤燐高濃度樹脂組成物（E）、および必要に応じて赤燐濃度の高い樹脂組成物（E）の製造段階で添加した任意に用いることができる添加剤以外の添加剤を熔融混練することにより調整される。

30 【0055】なお、上記「最終的に配合する樹脂成分の一部」の具体例としては、「スチレン系樹脂（A）の一部または全部」、「フェノール系樹脂、フェノキシ系樹脂から選ばれる1種または2種以上の樹脂（D）の一部または全部」が例示できる。

【0056】スチレン系樹脂（A）からなる赤燐高濃度品（E）としては、スチレン系樹脂100重量部に対し、赤燐（C）20～200重量部であることが好ましい。

40 【0057】またフェノール系樹脂、フェノキシ系樹脂から選ばれる1種または2種以上の樹脂からなる赤燐高濃度品（E）としては、フェノール系樹脂、フェノキシ系樹脂から選ばれる1種または2種以上の樹脂100重量部に対し、赤燐（C）20～200重量部であることが好ましい。

【0058】またフェノール系樹脂からなる赤燐高濃度品（E）としては、粉体状のフェノール系樹脂と赤燐（C）の粉体混合物を使用することもできる。

50 【0059】かくして得られる難燃性樹脂組成物は通常公知の方法で成形することができ、射出成形、押出成形、圧縮成形などの成形品、シート、フィルムなどのあ

らゆる形状の成形物品とすることができる。なかでも射出成形品用途に特に好適である。またウエルド部やヒンジ部を有する成形品やインサート成形品など複雑な形状の成形加工品、薄肉成形品にも好適であり、各種機械機構部品、電気電子部品または自動車部品に好適である。

【0060】例えば、各種ギヤー、各種ケース、センサー、LEDランプ、コネクタ、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、ハウジング、半導体、液晶ディスプレイ部品、FDDキャリアジ、FDDシャーシ、HDD部品、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品；VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザーディスク（登録商標）・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品などに代表される家庭、事務電気製品部品、オフィスコンピューター関連部品、電話機関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄用治具、オイルレス軸受、船尾軸受、水中軸受、などの各種軸受、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などに代表される光学機器、精密機械関連部品、オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクタ、ICレギュレーター、ライトディヤール用ポテンシオメーターベース、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアインタークーラノズルスノーケル、インタークマニホルド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキパットウェアセンサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアフローメーター、ブレーキパット磨耗センサー、エアコン用サーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンペイン、ワイパーモーター関係部品、デューストリビューター、スタータスイッチ、スタータリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウオッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクタ、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケース、遊戯用器具、トイレタリー用品、娯楽用

品、玩具用品、化学プラント、航空部品などの各種用途に有用であるが、上記の中で特に本発明の特徴を活かして家庭用電気機器、OA機器の部品及びハウジング、自動車部品として用いることができる。

【0061】

【実施例】以下、実施例により本発明の効果を更に詳細に説明する。ここで部とはすべて重量部をあらわす。各特性の測定方法は以下の通りである。

【0062】(1) 難燃性

10 東芝機械製IS55EPN射出成形機を用いて、成形温度250℃、金型温度60℃の条件で射出成形することにより得られた難燃性評価用試験片についてUL94に定められている評価基準に従い難燃性を評価した。難燃性レベルはV-0>V-1>V-2>HBの順に低下する。また、V-2以上の評価の場合、5本のサンプルの燃焼時間の合計を難燃性の指標とした。

【0063】(2) 機械的物性

20 東芝機械製IS55EPN射出成形機を用いて、成形温度250℃、金型温度60℃の条件で射出成形することにより得られた1/4インチ厚みの試験片についてASTM D-790に従い曲げ弾性率と曲げ応力を測定した。

【0064】(3) 衝撃特性

東芝機械製IS55EPN射出成形機を用いて、成形温度250℃、金型温度60℃の条件で射出成形することにより得られた1/4インチ厚みの試験片（ノッチ付）についてASTM D-256に従ってアイゾッド衝撃強度を測定した。

【0065】(4) 耐熱性

30 東芝機械製IS55EPN射出成形機を用いて、成形温度250℃、金型温度60℃の条件で射出成形することにより得られた1/4インチ厚みの試験片についてASTM D-648（荷重：1.82MPa）に従い、荷重たわみ温度（DTUL）を測定した。

【0066】参考例1

本発明に用いたスチレン系樹脂（A）は以下の通りである。

【0067】A-1：攪拌装置を備えた重合槽内にスチレン70重量部、アクリロニトリル30重量部からなる単量体を懸濁重合し、スチレン系樹脂「A-1」を調製した。得られたビーズ状樹脂を十分乾燥した後、メチルエチルケトンに溶解し、30℃の恒温槽内で極限粘度の測定を行った結果、0.50dl/gであった。

【0068】A-2：東レ製ABS樹脂「トヨラック500」。

【0069】参考例2

本発明に用いた無機充填剤（B）は以下の通りである。

【0070】B-1：日本電気硝子製ガラス繊維「T-340/P」

50 B-2：日本電気硝子製ガラスパウダー「EPG-M7

0E)。

【0071】参考例3

本発明に用いた赤燐(C)は以下の通りである。なお、導電率は、赤燐5gに純水100mLを加え、オートクレーブ中、121℃で100時間抽出処理し、赤燐をろ過した後ろ液を250mLに希釈し導電率計(横河電機社製、パーソナルSCメーター)を用いて測定した。

【0072】C-1: 未粉碎赤燐を水酸化アルミニウムで被覆し、さらに熱硬化性フェノール樹脂で被覆した燐化学工業製赤燐「ノーバエクスセル 140」

平均粒径30 μ m、導電率200 μ S/cm

C-2: 粉碎赤燐を水酸化マグネシウムで被覆し、さらに熱硬化性フェノール樹脂で被覆した燐化学工業製赤燐「ノーバレッド 120」

平均粒径38 μ m、導電率1200 μ S/cm、粒径75 μ m以上の赤燐含量15%。

【0073】参考例4

本発明に用いた樹脂(D)は以下の通りである。

【0074】D-1: 住友デュレズ製フェノールノボラック樹脂「PR53195」

D-2: 東都化成製フェノキシ樹脂「フェノトート YP-50」。

【0075】参考例5

本発明に用いた赤燐高濃度品(E)は以下の通りである。

【0076】E-1: A-1において製造したスチレン系樹脂100重量部に対し、赤燐(C)としてC-1の燐化学工業製赤燐「ノーバエクスセル 140」を43部を混合し、窒素フローを行いながら、スクリュウ径30mm、L/D=45.5の同軸方向回転2軸押出機

* (日本製鋼社製、TEX-30)を用いて樹脂温度250℃で溶融押出し、赤燐濃度30%のスチレン系樹脂の高濃度品(E-1)を調整した。

【0077】E-2: 住友デュレズ製フェノールノボラック樹脂「PR53195」100重量部に対し、赤燐(C)としてC-1の燐化学工業製赤燐「ノーバエクスセル 140」を100部を混合し、窒素フローを行いながら、ヘンシェルミキサーで混合し、赤燐濃度50%のフェノールノボラック樹脂の赤燐高濃度粉体品(E-2)を調整した。

【0078】E-3: D-2の東都化成製フェノキシ樹脂「フェノトート YP-50」100重量部に対し、赤燐(C)としてC-1の燐化学工業製赤燐「ノーバエクスセル 140」を100部を混合し、窒素フローを行いながら、スクリュウ径30mm、L/D=45.5の同軸方向回転2軸押出機(日本製鋼社製、TEX-30)を用いて樹脂温度180℃で溶融押出し、赤燐濃度50%のフェノキシ樹脂の高濃度品(E-3)を調整した。

20 【0079】実施例1~7、比較例1~4

表1に示す配合割合に従い各成分を、スクリュウ径30mm、L/Dが25の同方向回転2軸押出機(池貝鉄工製 PCM-30)のホッパー口より一括供給して、樹脂温度250℃、スクリュウ回転数150rpmで溶融押出した。得られたペレットを80℃で3時間乾燥後、射出成形に供し、目的とする試験片を成形した。評価結果もあわせて表1に記載した。

【0080】

【表1】

表1

		樹脂組成物				樹脂組成物物性				
		(A) スチレン系 樹脂	(B) 無機 充填剤	(C) 赤燐	(D) 他成分	難燃性		曲げ 弾性率	曲げ応力	1/4inch 衝撃
		重量部	重量部	重量部	重量部	UL94	燃焼時間			DTUL
						—	sec	GPa	MPa	J/m
実施例	1	A-1: 100	B-1: 30	C-1: 10	D-1: 10	V-1	92	7.74	121	35
	2	A-1: 100	B-1: 10	C-1: 10	D-1: 10	V-1	179	4.43	78	31
	3	A-2: 100	B-1: 30	C-1: 10	D-1: 10	V-1	189	6.15	102	44
	4	A-1: 100	B-2: 30	C-1: 10	D-1: 10	V-1	108	7.71	120	34
	5	A-1: 100	B-1: 30	C-2: 10	D-1: 10	V-1	234	7.68	118	30
	6	A-1: 100	B-1: 30	C-1: 10	D-2: 10	V-1	230	7.64	114	43
	7	A-1: 100	B-1: 30	C-1: 10	D-2: 10	V-1	165	7.30	111	29
比較例	1	A-1: 100		C-1: 10	D-1: 10	—	—	3.51	85	16
	2	A-1: 100	B-1: 100	C-1: 10	D-1: 10	—	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可
	3	A-1: 100	B-1: 30		D-1: 10	—	—	7.44	116	45
	4	A-1: 100		C-1: 30	D-1: 10	—	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可

表1の実施例、比較例より以下のことが明らかである。

【0081】実施例1~7の(A)スチレン系樹脂、
(B)無機充填剤及び(C)赤燐からなる組成物は、U※50

※L94に定めるV-1以上の難燃性が得られ、比較例1に比べ、優れた難燃性と曲げ弾性率、曲げ応力、耐衝撃性及び耐熱性を有していることがわかる。特に、実施例

15

1、3よりAS樹脂を用いたものが、燃焼時間が短く、より高い難燃性を得ることができる。比較例3では曲げ弾性率、曲げ応力、耐衝撃性及び耐熱性は高いものの、難燃性は全く得られなかった。

【0082】実施例1と5の比較より、導電率 $200\mu\text{S}/\text{cm}$ である赤燐を使用したものが燃焼時間が極めて少なく、難燃性に特に優れることがわかる。さらに、実施例1、7と6の比較より、樹脂組成物にフェノール樹脂やフェノキシ樹脂を添加したものがより難燃性が高い。

【００８３】比較例２より、（Ｂ）無機充填剤を１００重量部添加したものは、本実施例では射出成形が不可能なほど成形加工性に劣っていた。また、比較例４より、（Ｃ）赤燐を３０重量部添加したものは射出成形はできるものの、成形品が脆く評価に供することができず、すなわち実用的な機械的強度が得られなかった。

【0084】実施例8～10

赤燐(C)の代わりに、参考例5に示した赤燐高濃度品(E)を用い、表2に示す配合に従い各成分を、クリュー径30mm、L/Dが25の同方向回転2軸押出機(池貝鉄工製PCM-30)のホッパー口より一括供給して、樹脂温度250℃、スクリュウ回転数150rpmで熔融押出した。得られたペレットを80℃で3時間乾燥後、射出成形に供し、目的とする試験片を成形した。評価結果もあわせて表2に記載した。なお赤燐高濃度品中のスチレン系樹脂量、フェノール系樹脂量、フェノキシ樹脂量、赤燐量は表中の赤燐高濃度品の項に記載した。赤燐高濃度品として、スチレン系樹脂からなる赤燐高濃度品(E-1)を使用する場合は、樹脂組成物中スチレン系樹脂量が100部になるように添加した。

【0085】

【表2】

16

		樹脂組成物				樹脂組成物性					
		(A) XPS系 樹脂	(B) 無機 充填剤	(E) 非熱硬化成分	(D) 包成分	融性		曲げ 弾性率	曲げ応力	ヤング 係数	BTUL
						D94	融焼時間				
		重量部	重量部	重量部 (非熱硬化成分中組成)	重量部	—	sec	MPa	MPa	1/m	℃
実	8	A-1: 75	B-1: 30	B-1: 30 (C/F): 21、非熱: 9	D-1: 10	Y-1	80	7.84	125	40	107
無	9	A-1: 100	B-1: 30	B-3: 30 (C/F): 10、非熱: 0	—	Y-1	75	7.80	121	39	106
例	10	A-1: 100	B-1: 55	B-3: 20 (C/F): 10、非熱: 0	—	Y-1	155	7.5	115	35	109

赤燐(C)を用いた実施例1とスチレン系樹脂からなる赤燐高濃度(E-1)を使用した実施例8、フェノール系樹脂からなる赤燐高濃度品(E-2)を使用した実施例9の比較から、赤燐高濃度品を使用したものは、燃焼時間が短くなり、機械的強度も向上する傾向が認められる。

【0086】また赤燐(C)を用いた実施例7とフェノキシ樹脂からなる赤燐高濃度品(E-3)を使用した実施例10の比較から、赤燐高濃度品を使用したものは、燃焼時間が短くなり、機械的強度も向上する傾向が認められる。

【0087】

【発明の効果】本発明は、ハロゲン系有機化合物を用いることなくスチレン系樹脂に高度な難燃性を付与させ、かつ機械的強度、耐熱性に優れた樹脂組成物を得ること

である。

【0088】本発明で得られる難燃性樹脂組成物及びそ

の成形品は家電機器、OA機器や自動車の部品及びハウジングなどに好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
C 08 K	7/20	C 08 K	7/20
	9/02		9/02
	9/04		9/04
	9/10		9/10
C 08 L	25/12	C 08 L	25/12
	55/02		55/02
//(C 08 L	25/04		
	61:06)		
(C 08 L	25/04		
	71:10)		

Fターム(参考) 4F071 AA12X AA22 AA22X AA34X
 AA41 AA51 AA76X AA77X
 AB06 AB18 AB28 AD01 AD02
 AE07 AE17 AF13 AF23 AF45
 AF47 AH05 AH07 AH12 AH16
 AH17 AH18 BA01 BB05 BC07
 4J002 BC031 BC041 BC061 BC071
 BC081 BC091 BC111 BN071
 BN121 BN151 CC042 CH082
 DA016 DA026 DC006 DE097
 DE146 DE186 DE236 DH007
 DJ006 DJ026 DJ036 DJ046
 DJ056 DL006 FA046 FA066
 FA082 FA086 FA087 FB077
 FB267 FB287 FD016 FD132
 FD136 FD137